

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平7-508797

第3部門第3区分

(43) 公表日 平成7年(1995)9月28日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 G 18/58	NE K	8620-4 J	
59/40	N J J	8416-4 J	

審査請求 有 予備審査請求 未請求(全 8 頁)

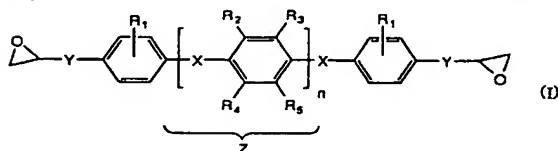
(21) 出願番号 特願平7-508454
 (86) (22) 出願日 平成6年(1994)9月7日
 (85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)5月8日
 (86) 国際出願番号 PCT/EP94/02979
 (87) 国際公開番号 WO95/07308
 (87) 国際公開日 平成7年(1995)3月16日
 (31) 優先権主張番号 88405
 (32) 優先日 1993年9月8日
 (33) 優先権主張国 ルクセンブルグ (LU)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), CA, JP, US

(71) 出願人 オイロペーイシェ ヴィルトシャフツゲマ
 インシャフト
 ルクセンブルク ルクセンブルク エル
 2920 プラトー デュ キルヒベルク バ
 ーティマン ジャン モネ
 (72) 発明者 モルマン・ヴェルナー
 ドイツ クロイツタール ディー57233
 アム ヴォルフスロッホ 30
 (72) 発明者 イルレ・クリストーフ
 ドイツ ズイーゲン ディー57076 シャ
 ンツェンヴェーク 38
 (74) 代理人 弁理士 永井 義久

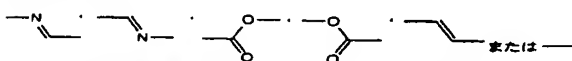
(54) 【発明の名称】 異方性重合体とその製造方法

(57) 【要約】

本発明は異方性重合体について述べたもので、この重合体は、化学式 (I) のジエポキシドAの異方性重合体と、

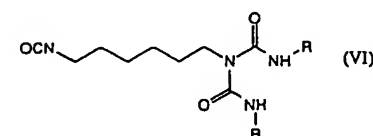
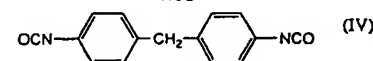
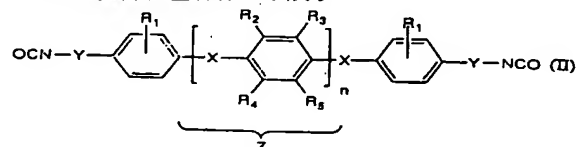


ここで、YはO-CH₂、CH₂、あるいはC-C単結合を表しXは

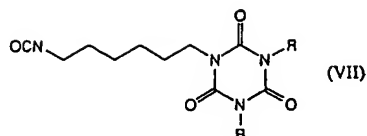


のような構成要素を表しR₁からR₅は、各々、水素、ハロゲン、メチル、エチル、プロピル、あるいはブチル基を表し、もしくはR₂、R₃、R₄あるいはR₅はベンゼン基を表し、R₁が水素でないときは、R₂からR₅は水素を表し、R₂からR₅が水素でないときは、R₁は水素を表し、そしてnは1から3であり、ここで中央の基Zは、一つあるいは二つのヘテロ窒素原子あるいはシクロアリファ

ティック トランス1,4-シクロヘキシレン基であり、さらに、化学式 (II) から (VII) を有するジイソシアナートBの異方性重合体から成り



膨張が低く、断熱材、積層体、カバリング及びコーティング等の建築材料として使用できる。



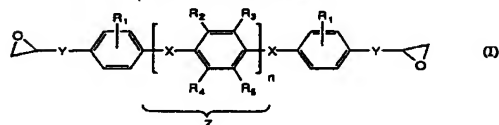
ここで、Yは単純なC-C結合、CH₂またはC₂H₄、
Xは



のような構成要素を表し、nは0もしくは1であり、R₁からR₈は、化学式(I)に示された原子あるいは基であり、ここで中央の基Zは、シクロアリファティック トランス1, 4-シクロヘキシレン基であってもよく、Rは(CH₂)₆-NCOであり、ここで、ジエポキシドAとジイソシアナートBのモル比率がおよそ2:1から1:4である。本発明はまた、上記のジエポキシドAとジイソシアナートBが、およそ100から300℃の温度で、モル比率がおよそ2:1から1:4で転化される、これら異方性重合体の製造方法についても述べている。これらの異方性重合体はその方向づけられた向きでの熱

請求の範囲

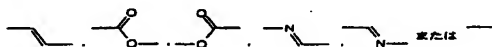
1. 化学式 (I) のジエポキシドAの異方性重合体と、



ここで、

YはO-CH₂、CH₂、あるいはC-C単結合を表し

Xは



のような構成要素を表し

R₁からR₈は、各々、水素、ハロゲン、メチル、エチル、プロピル、あるいはブチル基を表し、もしくは

R₂、R₃、R₄、あるいはR₈はベンゼン基を表し、

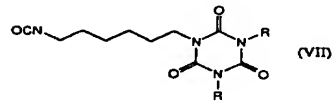
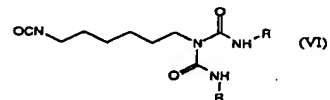
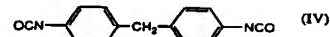
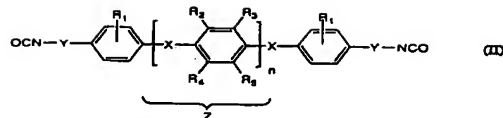
R₁が水素でないときは、R₂からR₈は水素を表し、

R₂からR₈が水素でないときは、R₁は水素を表し、そして

nは1から3であり、

ここで中央の基Zは、一つあるいは二つのヘテロ-置換原子、あるいはシクロアリファティック トランス-1, 4-シクロヘキシレン基を有するヘテロアロマティック環であってもよく、

さらに、化学式 (II) から (VII) を有するジイソシアナートBの異方性重合体から成り



ここで、

Yは単なるC-C結合、CH₂またはC₂H₄、

Xは



のような構成要素を有し、

n は0もしくは1であり、

R_1 から R_6 は、化学式 (I) に示された原子あるいは基であり、

ここで中央の基Zは、シクロアリファティック トランス-1, 4-シクロヘキシレン基であってもよく、

R は $(CH_2)_6-NCO$ であり、

ここで、ジエポキシドAとジオンシアナートBのモル比率がおよそ2:1から1:4である

異方性重合体。

2. ジエポキシドAとジオンシアナートBのモル比率がおよそ1:1から1:1.5である請求項1記載の異方性重合体。

3. 化学式 (I) と (II) の n が1である請求項1または2記載の異方性重合体。

4. 大抵は触媒、付加共重合用単量体、およびこれら以外の従来の添加物の存在のもとで、化学式 (I) のジエポキシドAとジオンシアナート (II) から (VII) から成るグループから選択されたジオンシアナートBが、およそ100から300℃の温度で、モル比率がおよそ2:1から1:4で転化される、請求項1から4記載の異方性重合体の製造方法。

5. ジエポキシドAとジオンシアナートBが、およそ150から220℃の温度で、転化される、請求項4記載の方法。

6. 触媒の存在下で転化が行われる請求項4または5記載の方法。

7. ルイス酸と弱いルイス塩基の錯体を触媒として使用する請求項6記載の方法。

8. アルミニウム クロライド トリフェニルフォスフィン オキサイド錯体を触媒として使用する請求項6記載の方法。

9. 出発混合物の反応成分100重量部に対して、およそ0.1から5重量部の触媒が使用される請求項7または8記載の方法。

明 細 書

異方性重合体とその製造方法

本発明は、液晶ジエポキシドと液晶ジオンシアナートの異方性重合体、および、このような異方性重合体を、大抵は触媒、付加共重合用単量体、およびその他従来の添加物の存在のもとで、製造する方法に関するものである。

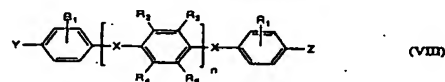
二官能イソシアナートとエポキシの反応生成物は公知である。これらは通常ポリ(イソシアヌレート オキサソリジノン) という。イソシアナートの低温でのシクロトリマリゼーションでは最初にイソシアヌレート単位を生じ、これは高温下でのみエポキシ基と反応して、五員のオキサソリジノン ヘテロ環を形成する。

欧州特許出願EP-A-0 252 359号は、4, 4'-エポキシプロポキシベンゾイック アシド 4'-エポキシプロポキシフェニル エステルによる、4, 4'-ジオンシアナートフェニル ベンゾエートの転化について述べている。この反応生成物は不透明である。液晶フェーズ (phase) 構造を有していず、結晶化された反応生成物だけを含有する。欧州特許出願EP-A-0 252 359号の述べるところによると、異方性重合体は種々の単量体の反応によって生ずるが、それは反応温度がエダクト (educt) の液晶範囲内にあるときに限られている。

メソ形化合物特性を持ったジエポキシドについては種々の刊行物中に述べられている。たとえば、メソ形ジエポキシドは、種々の反応剤により転化されたとき、および単独重合されたときに、光学異性を有する重合体を生じることが知られている。日本特許出願63-10617号 (1988) および58-206579号 (1983) では種々のトリアロマトイック ビスアゾメチン ジグリセリル エーテルおよび同エステルの合成について述べている。[重合体のネットワークおよびゲルの合成、特徴、および理論] (S. M. オーニー (Ahorn) 編、プリナムプレス (Plenum Press) 1、ニューヨーク、p147) では、液晶特性を有するメソ形ジエポキシドからのポリエポキシネットワークの製造について、述べている。ここで用いられたジオロマトイックおよびトリアロマトイックジエポキシドは1cの広いフェーズ (phase) を持っている。液晶特性を有するジオンシアナートもまた、知られている (たとえば、W. モーマン (Mormann)、M. ブラーム (Brahm) 「ポリマー (Polymer)」43、187 (1993))。メソ形シクロトリマー、ジオロマトイック、モノイソシアナートは、単量体エダクトに比較して1c特性の現れ方が非常に弱い。通常、液晶特性はシクロトリマー化反応中に失われるものである。

10. 得られた異方性重合体を後焼き処理する、請求項4から9の少なくともいずれか一つに記載のプロセス。

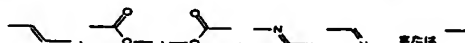
11. 異方性重合体の特性を改良するために、化学式 (VIII) を有するモノイソシアナート、モノエポキシド、あるいはジオンシアナートの形での共重合用単量体Cを、ジエポキシドAとジオンシアナートBと共に、同時に転化させ、



ここでYおよびZは、各々、NCO、OCN、あるいは $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ であり、

さらにZは、1から20の炭素原子の鎖長を有し、大抵は枝分かれした、アルキル、アルキロシ、アルキロキシカルボニル、あるいはアシルオキシ基を示しており、

Xは、



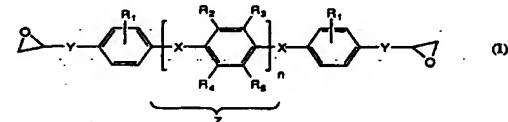
のような構成要素を有し、

n は0もしくは1であり、そして

R_1 から R_6 は、化学式 (I) に示された原子あるいは基である請求項5から12の少なくともいずれか一つに記載の方法。

12. 共重合用単量体Cは、ジオンシアナートBのモルあたり、およそ0.1から2モル使用する請求項11記載の方法。

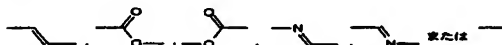
13. 異方性重合体の造膜プロセスが電場あるいは磁場をかけることによって、好ましい方向に向けられる請求項12記載の方法。



ここで、

Yは $\text{O}-\text{CH}_2$ 、 CH_2 、あるいは $\text{C}-\text{C}$ 単結合を有し

Xは



のような構成要素を有し

R_1 から R_6 は、各々、水素、ハロゲン、メチル、エチル、プロピル、あるいはブチル基を有し、もしくは

R_2 、 R_3 、 R_4 、あるいは R_5 はベンゼン基を有し、

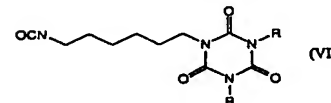
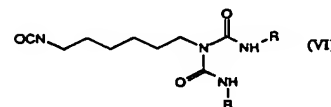
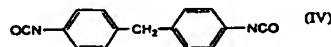
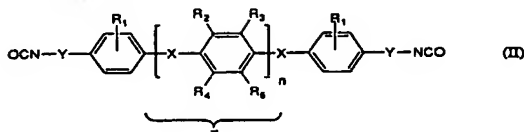
R_1 が水素でないときは、 R_2 から R_6 は水素を有し、

R_2 から R_6 が水素でないときは、 R_1 は水素を有し、そして

n は1から3であり、

ここで中央の基Zは、一つあるいは二つのヘテロ原子、あるいはシクロアリファティック トランス-1, 4-シクロヘキシレン基を有するヘテロアロマトイック環であってもよく、

さらに、化学式 (II) から (VII) を有するジイソシアナートBとの異方性重合体によりこの目的が達成される。



ここで、

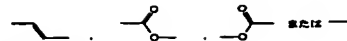
Yは単なるC-C結合、CH₂またはC₂H₄、

Xは

あると、イソシアヌレート構造の不利な特徴が出てしまう（結晶化、1c特性を失うこと）。ジエポキシドAとジイソシアナートBの特に有利なモル比率はおよそ1:1から1:1.5である。化学式 (I) および (II) のnの最適値は、それぞれ、1である。化学式 (I) のZが、ピリジン基あるいはピリミジン基の形で一つあるいは二つのヘテロ窒素原子と共に、もしくはトランス-1, 4-シクロヘキサン ジカルボン酸の形でシクロアリファティック トランス-1, 4-シクロヘキシル基と共に、ヘテロアリマティック環を成していると好ましい。

本発明の課題はまた、上記のタイプの異方性重合体を、大抵は触媒および付加共重合用単量体ならびにその他従来の添加物の存在のもとで、製造するプロセスについても含まれているが、これは、化学式 (I) の液晶ジエポキシドAと、ジイソシアナート (II) から (VII) のグループのなかから選択された液晶ジイソシアナートBが、およそ100から300℃の温度で、およそ2:1から1:4のモル比率で、転化するという点に特徴がある。およそ2:1から1:4のモル比率の意義については既に論じた。およそ100から300℃の温度範囲が維持されるべきであるのは、次のような理由からである。つまり下限温度は、単量体が均一溶解するように決められたものであり、温度が低すぎると、オキサゾリジノン環の形成が好ましくぬ方法で妨害される。上限温度の300℃を超えると、得られるはずの利点がすべて失われる。好ましい温度範囲は150から220℃である。

一般的に、触媒の存在下で転化を行うのが好ましい。以下に好適な触媒を示す：第3アミン (D. ブラウン (Broun), J. ワイナー (Weinert), 「アンギュー、マクロモル、ケミ、(Angew. Makromol. Chem.)」78, 1 (1979)), ブロックドイソシアナート (D. カイリー (Caille), J. P. パスカール (Pascault), L. タイツァート (Tighzert), 「ポリム、ブル、(Polym. Bull.)」24, 31 (1990)), 有機アンチモン化合物 (M. フジワラ (Fujiiwara) ら, 「J. ヘテロサイクル、ケミ、(Heterocycl. Chem.)」25, 1351 (1988)), テトラアルキルアンモニウム プロマイドおよびテトラアルキルアンモニウム イオダイド (D. ブラウン (Broun), J. ワイナー (Weinert), 「アンギュー、マクロモル、ケミ、(Angew.



のような構成要素を有し、

nは0もしくは1であり、

R₁からR₄は、化学式 (I) に示された原子あるいは基であり、

Rは (CH₂)₆-NCOであり、

ここで中央の基Zは、シクロアリファティック トランス-1, 4-シクロヘキシル基であってもよい。

化学式 (I) から (VII) によって示される化合物には、トランス-1, 4-ジイソシアナートシクロヘキサン、メチレンビス (4-イソシアナートベンゼン) (MDI)、ヘキサメチレン ジイソシアナート (HDI)、HDIビウレット：(ビス (6-イソシアナートヘキシルアミノカルボニル) - (6-イソシアナートヘキシル) アミン) およびトリリス (6-イソシアナートヘキシル) イソシアヌレート：(1, 3, 5-トリリス (6-イソシアナートヘキシル) - 2, 4, 6-トリオキソヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン) などがある。これら以外の上述の化学式によって製造される単量体とそれらの製法が説明されているものとしてたとえば、W. モーマン (Mormann), M. ブラーム (Brahm) の「ポリマー (Polymer)」43, 187-194 (1993), W. モーマン (Mormann), M. ブラーム (Brahm) の「マクロモレキュールズ (Macromolecules)」24, 1096-1101 (1991), および J. A. ミクロヤニディス (Mikroyannidis) の「マクロモル、ケミ (Makromol. Chem.)」190, 1867-1879 (1989) などがある。

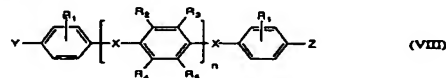
本発明による異方性重合体がハロゲン置換基の場合、フッ素、塩素および臭素が好ましい。

本発明による異方性重合体における、ジエポキシドAとジイソシアナートBのモル比率を適切に設定することが、望ましい効果を達成するために必要である。この比率が2:1より低い場合、傾斜密度が低すぎて不都合である。また、1:4より高い比率で

「Makromol. Chem.」78, 1 (1979)), アルカノレート (D. ブラウン (Broun), J. ワイナー (Weinert), 「リベッヒ、アン、ケミ、(Liebig's Ann. Chem.)」1976, 221), 2-エチル-4-メチルイミダゾール (M. ウリベ (Uribe), K. A. ホッド (Hodd) 「サーモシム、アクタ (Thermochim. Acta)」77, 367 (1984)), ルイス酸-塩基錯体：たとえばK. アシダ (Ashida) 「ヨウロ (Eur.)」J. セルプラス (Cell. Plast.) 3 (4), 122 (1980) およびAlCl₃トリフェニルフォスフィン、オキサイド (たとえば、A. センディジャレビク (Sendjarevic) K. C. フリスチ (Frisch) 「J. ポリム、サイエンス パート (Polym. Science Part C)」28, 199 (1990))。触媒量は厳密に決められるものではない。出発原料反応成分の100重量部に対して、およそ0.01から5重量部の触媒が有用に使われる。

いくつかのケースでは、得られた異方性重合体を後焼きすると好ましい。この焼きは、150℃で2時間、200℃で1時間、そして250℃で1時間行われるというようものが好ましい例である。

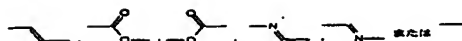
異方性重合体の特性を改良するために、特に1c特性、単量体混合物の融点、イソシアヌレート単位体の形で中間生成物の溶解状態、および傾斜密度を最適化するために、化学式 (VIII) を有するモノイソシアナート、モノエポキシド、あるいはジシアナートの形で共重合用単量体Cを、ジエポキシドAとジイソシアナートBと共に、転化するの好ましい。



ここでYおよびZは、各々、NCO, OCN あるいは であり、

さらにZは、1から20の炭素原子の鎖長を有し、大抵は枝割れした、アルキル、アルキレン、アルキロシカルボニル、あるいはアシルオキシ基を示しており、

Xは、



のような構成要素を表し、

n は0もしくは1であり、

R_1 から R_3 は、化学式 (I) に示された原子あるいは基である。共重合用単量体Cを液晶ジソシアナートB 1モルあたり、およそ0.1から2モル使用すると有用である。

本発明の方法の反応条件は特に温度や触媒作用の制御面で、異方性重合体が有する好ましい特性に重要な影響をもたらす。好適な条件とは、イソシアヌレート基の形成が抑制されるような条件である。低温で不適切な触媒のもとで主に発生するメソ形ジソシアナートのシクロトリマーは、反応混合物から析出した後はゆっくりとしか反応しない結晶固体である。本発明によって、この問題を防止するには、特に適切な反応条件を選択することである。こうすると、その反応はおよそ200℃を超える温度で有用に行われる。また出発原料を溶融したあとすぐに反応温度を下げる事が可能である。ある種のイソシアナート/エポキシ組成物では、特に非メソ形ジソシアナートを使用する場合、温度を所定まで下げる事が望ましく、それによって光学異性フェーズ (phase) が得られる。さらに触媒を選択することによって、本発明で達成される結果に効果をもたらすことができる。上述のエダクト (educt) からメソ形重合体を製造するためには、シクロトリマーゼーションに対して、触媒としてただ促進的に作用するような触媒が好ましく、特に上記のルイス酸/ルイス塩基の錯体が好ましい。触媒として特にオキシソリジノン (イソシアナートとオキシランの反応生成物) の形成に対して作用し、しばしば不溶性のイソシアヌレート形成を抑制するような触媒を用いることもまた、有用である。さらに、最適化はイソシアナートの特別選択によって完成する。非メソ形で多数なジソシアナートのシクロトリマーはそれほど溶解しにくいというものでもなく、したがって特に好適な方法においてはエポキシ基とのさらなる反応が可能となるのである。

本発明による重合体は、二つの重合体AとBの少なくとも一方が液晶特性を備えていれば、光学異性 (凍結メソフェーズ) を有する。二タイプの重合体の少なくとも一方が

ら触媒によってある混合物が製造されたとき、この混合物は溶解し、それによって重合化を助起する。重合体の構造によっては、この単量体の混合物は、反応が始まったときに光学異性状態になることができ、重合化の間もそして反応が終わった後も温度的な安定限界 (分解) に到達するまで、この状態を保つことができる。その混合物が等方性を示していても重合の途中に異方性フェーズ (phase) が発生するような温度のもとで硬化する方法であっても、本発明の範囲に含まれる。適切な触媒は大体において公知である。

驚くべきことに、メソフェーズの形成は、本発明によるプロセスの上記出発原料の転化の途中、そしてエダクト混合物の等方性の温度範囲内でも行われる。これは、1、3位置換の五員環形成では、反応が始まったときのものより高いオーダーのシステムが実際に予想されていなかったという点で、当業者にとって驚愕に値する。非メソ形ジソシアナートとのトリアロマトイックジエポキシドの反応中にメソフェーズが形成されることも同様に驚愕に値する。一般に公知であるメチレンビス (4-イソシアナートベンゼン) とトランス-1,4-ジイソシアナートシクロヘキサンが好ましい。

本発明による異方性重合体は、温度膨張係数が低いことや広範囲方向の引っ張り強さといった多くの利点を有している。これらの有用な特性のために、従来のプロセス方法のなかで、断熱材、ラミネート、構成材、カバリング、コーティングなどの製造のための建築材料として使用することができる。

本発明を多くの実施例を用いて以下により詳しく説明する。

実施例1 (出発化合物の製造)

1. 液晶ジエステル ジエポキシドの製造

ヒドロキノン ビス (4-エポキシプロポキシベンゾエート) の合成

ヒドロキノン ビス (4-エポキシプロポキシベンゾエート) (17.5g) とエピクロロヒドリン (139.0g) を、ネックが2本で回流凝縮器と磁気攪拌器付きの5

00mlフラスコ内で攪拌しながら沸騰するまで加熱する。沸点において、0.15gのベンジルトリメチルアンモニウム プロマイドを添加し、反応混合物を90分間還流させる。この混合物の冷却後、析出した固体を吸引で除去し、エピクロロヒドリンで2回、そしてエーテルで洗浄し、真空下で乾燥する。製品をトルエンで再結晶させる。

収量: 10.6g
融点: 18.6℃
洗浄温度: 25.5℃
IR (スジョール): 1732 (C=O); 1504 (CH₂); 1072 (エーテル); 1256, 1160, 912, 838, 758 cm⁻¹ (オキシラン)
¹H-NMR: 2.74, 2.89, 3.38 (ABM, 6H); 3.95, 4.29 (dd, ³J=11.3 Hz, 4H);
CDCl₃: 6.92, 8.13 (AA' XX', ³J=9.1 Hz, 8H); 7.19 ppm (s, 4H)
¹³C-NMR: 44.6, 49.9 (エポキシ-C); 68.9 (メチレン C); 114.5, 122.7, 132.4 (tert. C); 122.3, 148.4, 162.8 (quart. C); 164.8 ppm (C=O)
C₂₄H₂₂O₈ (462.46)
計算上の C: 67.5 H: 4.8
実際の C: 67.1 H: 4.9

2. アルミニウム クロライド トリフェニルフォスフィン オキサイド触媒の製造

新鮮な昇華されたアルミニウム クロライド (0.633g) を、水素化カルシウム

で精留した100mlのベンゼン中に入れたサスベンジョンを、50ml 保護-ガスフラスコ内で製造する。トリフェニルフォスフィン オキサイド (3.850g) を攪拌しながら添加する。得られたパルプ状のかたまりを常温で2時間攪拌する。それからベンゼンを凍結乾燥で除去する。無色の粉末が得られる。

実施例2 (液晶 (トリアロマトイック) ジソシアナートおよび液晶 (トリアロマトイック) ジエポキシドの異方性ネットワーク)

メチルヒドロキノン ビス (4-イソシアナートベンゾエート) (5.503g)、ヒドロキノン ビス (4-エポキシプロポキシベンゾエート) (6.125g) およびアルミニウム トリクロライド/トリフェニルフォスフィン オキサイド触媒 (0.13g) を、25ml 保護-ガスフラスコに加える。この混合物を均一化する。こうしてできた混合物およそ0.5mgを顕微鏡ヒータリングステージ上で220℃で溶融し、偏光中で調べる。ネマチック液晶フェーズ (phase) 構造が観察された。この試料が硬化する同この構造は保たれる。30分後、試料は固化する。20 K/minの加熱率で300℃まで加熱されると、等方性は観察されなくなる。

DSC: (10 K/min, 30℃, 300-300℃)

135℃で吸熱 (ジソシアナートの溶融)

195℃で発熱 (最高極大) (反応のピーク)

(220℃で90分間等温、280℃に連続加熱 (20 K/min))

220℃から20 K/minの加熱率で340℃の温度までの連続加熱の間に、ガラス転移は観察されなかった。

テストバーの製造

上記のメチルヒドロキノン ビス (4-イソシアナートベンゾエート)、ヒドロキノ

ン ビス (4-エポキシプロポキシベンゾエート) およびアルミニウム トリクロライド/トリフェニルフォスフィン オキサイド触媒の混合物のサンプルを200℃で溶融し、180℃で1時間焼成し、それから240℃で2時間焼成した。得られたテストバー (23x13x2mm) は透明ではなかった。

実施例3

ヒドロキノン ビス (4-エポキシプロピルベンゾエート) (3.060g)、ヒドロキノン ビス (4-イソシアナートベンゾエート) (2.577g) およびアルミニウムトリクロライド/トリフェニルフォスフィン オキサイド触媒 (0.06g) を、実施例1に類似した方法で均一化し転化させる。異方性製品が得られた。

実施例4 (液晶 (ジアロマティック) ジイソシアナートおよび液晶 (トリアロマティック ジエポキシド) の異方性ネットワーク)

実施例2に対応して、メチルヒドロキノン ビス (4-エポキシプロピルベンゾエート) (5.073g)、4,4'-ジイソシアナートフェニル ベンゾエート (2.985g) およびアルミニウム トリクロライド/トリフェニルフォスフィン オキサイド触媒 (0.11g) の混合物を、製造する。

このようにして製造された混合物およそ0.5mgを偏光顕微鏡で調べる。混合物を210℃で溶融しさらに等温的に処理し、光学等方性溶融物が最初に観察された。5分後、液体は異方性となる。反応混合物の固化の最中に、液晶フェーズ構造が発生しつづける。硬化された重合体を290℃まで加熱しても等方性とならなかった。

DSC: (10K/min, 30℃, 30°-300℃)

70℃-110℃で吸熱 (エグクトの溶融)
140℃-270℃で広い発熱反応
212℃で最高極大 (反応のピーク)

メチルヒドロキノン ビス (4-エポキシプロポキシベンゾエート) 5.077g
4,4'-ジイソシアナートフェニル ベンゾエート 1.537g
アルミニウム トリクロライド/トリフェニルフォスフィン オキサイド触媒 0.10g

実施例10 (液晶 (トリアロマティック) ジエポキシドおよび非メソ形 (アリファティック) ジイソシアナートの異方性ネットワーク)

実施例2に対応して、ヒドロキノン ビス (4-エポキシプロピルベンゾエート) (5.347g)、トランス-1,4-ジイソシアナートシクロヘキサン (1.921g) およびアルミニウム トリクロライド/トリフェニルフォスフィン オキサイド触媒 (0.11g) の混合物を、製造する。

このようにして製造された混合物およそ0.5mgを偏光顕微鏡で調べる。混合物を190℃で溶融しさらに処理すると、液体は最初は等方性であるが、15分後光学異性となる。

DSC: (10K/min, 30℃, 30°-300℃)

67℃で吸熱 (ジイソシアナートの溶融)
1.185℃で発熱 (最高極大)
2.245℃で発熱 (最高極大)

実施例11および12

以下の混合物を実施例11のように製造し、適切な温度で焼成すると、異方性ネットワークが得られた:

トランス-1,4-ジイソシアナートシクロヘキサン 1.953g

2.306℃でのヒーティング (20K/min, 30℃-350℃) ステージ

実施例5から9

以下の混合物を実施例1のように製造し、適切な温度で焼成すると、異方性ネットワークが得られた:

N,N'-ビス (4-エポキシプロポキシベンジリジン) -1,4-ジアミノクロロベンゼン 2.94g

4,4'-ジイソシアナートフェニル ベンゾエート 2.00g

アルミニウム トリクロライド/トリフェニルフォスフィン オキサイド触媒 0.069g

4,4'-ジイソシアナートフェニル ベンゾエート 1.000g

N,N'-ビス (4-エポキシプロポキシベンジリジン) -1,4-ジアミノメチルベンゼン 1.330g

アルミニウム トリクロライド/トリフェニルフォスフィン オキサイド触媒 0.034g

4,4'-ジイソシアナートフェニル ベンゾエート 1.000g

N,N'-ビス (4-エポキシプロポキシベンジリジン) -1,4-ジアミノメチルベンゼン 1.330g

エチル メチル イミダゾール 0.039g

メチルヒドロキノン ビス (4-エポキシプロポキシベンゾエート) 3.811g

4,4'-ジイソシアナートフェニル ベンゾエート 4.614g

アルミニウム トリクロライド/トリフェニルフォスフィン オキサイド触媒 0.08g

メチルヒドロキノン ビス (4-エポキシプロポキシベンゾエート) 5.606g
アルミニウム トリクロライド/トリフェニルフォスフィン オキサイド触媒 0.11g

ヒドロキノン ビス (4-エポキシプロポキシベンゾエート) 1.300g

1,6-ジイソシアナートシクロヘキサン 0.472g

アルミニウム トリクロライド/トリフェニルフォスフィン オキサイド触媒 0.02g

実施例13 (メソ形 (トリアロマティック) ビスアゾメチンジエポキシドおよび非メソ形 (アロマティック-アリファティック) ジイソシアナートの異方性ネットワーク)

実施例2に対応して、1,4-ビス (4-エポキシプロポキシフェニルアミン) ジベンジリジン (2.731g)、メチレン ビス (4-イソシアナートベンゼン) (1.597g) およびアルミニウム トリクロライド/トリフェニルフォスフィン オキサイド触媒 (0.03g) の等モル混合物を製造する。

このようにして製造された混合物およそ0.5mgを偏光顕微鏡で調べる。混合物を220℃で溶融し150℃まで冷却すると、液晶フェーズ構造が形成される。

DSC:

1.220℃から145℃まで冷却 (20K/min)

2.145℃で180分間等温

3.190℃-300℃/20K/min

20K/minの加熱率で30℃からの連続加熱の最中に228℃でガラス転移が観察された。

実施例14 (メソ形 (トリアロマティック) ジエステル ジエポキシドおよび非メソ

形 (アロマトニック-アリファティック) ジイソシアナートの異方性ネットワーク)

実施例 2 に対応して、ヒドロキノン-ビス (4-エポキシプロポキシベンゾエート) (5.63g)、メチレン-ビス (4-イソシアナートベンゼン) (3.05g) およびアルミニウム-トリクロライド/トリフェニルフォスフィン-オキサイド触媒 (0.1g) の混合物を製造する。

このようにして製造された混合物およそ 0.5mg を偏光顕微鏡で調べる。混合物を 240℃ で溶融し 20K/min の加熱率で直接冷却すると、220℃ の温度に到達すると、この混合物は光学異方となる。

DSC: (10K/min, 30℃, 30℃-300℃)

40℃ で吸熱 (ジイソシアナートの溶融)

1. 117℃ で発熱 (最高極大)

2. 192℃ で発熱 (最高極大)

1. 240℃ から 190℃ まで冷却

2. 190℃ で 30 分間恒温

3. 190℃-300℃/20K/min

20K/min の加熱率で 30℃ からの連続加熱の途中に 187℃ でガラス転移が観察された。

実施例 15 (ジアロマトニック-ジイソシアナート、トリアロマトニック-ジエポキシドおよびトリアロマトニック-ジシアナートからの異方性ネットワーク)

実施例 1 に対応して、4,4'-ジイソシアナートビフェニル (2.734g)、メチルヒドロキノン-ビス (4-エポキシプロポキシベンゾエート) (5.513g) ヒドロキノン-ビス (4-シアナートベンゾエート) (0.480g) およびアルミニウム-トリクロライド/トリフェニルフォスフィン-オキサイド触媒 (0.2g) の混

物を製造する。

このようにして製造された混合物およそ 0.5mg を偏光顕微鏡で調べる。210℃ で溶融し 195℃ まで冷却すると、液晶フェーズ構造が形成される。この混合物は 20 分後 190℃ の温度で硬化する。

比較例 1 (欧州特許出願 EP 0 252 359 A2 による (バイエル社 (Bayer AG)、発明者: R. ダイン (Dhein)、H. P. ミュラー (Müller)、H. M. マイヤー (Meier)、R. ジップ (Gipp)))

4,4'-ジイソシアナートフェニル-ベンゾエート (3.412g)、4-エポキシプロポキシフェニル-4-エポキシプロポキシベンゾエート (0.853g) およびジメチルベンジル-アンモニウム-ジブチル-フォスフェート (0.68g) を、実施例 1 に述べた方法にしたがって、均一化する。このようにして製造された混合物およそ 0.5mg を試料ホルダーに設置し、150℃ で溶融する。試料は空気存在下で 24 時間 90℃ で焼成し、そして 24 時間 180℃ で、24 時間 200℃ で後処理する。得られた製品は透明の外観を有している。反応生成物を偏光下で顕微鏡で調べると、この透明の外観は結晶形成の結果であって、形成されたネットワークが液晶特性を有していることによってもたらされたものではないことを、明確に示している。

DSC: (10K/min, 30℃, 30℃-300℃)

110℃ で吸熱 (エポキシの溶融)

163℃ で発熱、最高極大 (反応のピーク)

国際調査報告

Inv. and Application No.
PCT/EP 94/02979

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 COB6/00 COB6/77 COB6/38	
According to International Patent Classification (IPC) up to the second level of classification and IPC	
B. PRIOR ART References cited in the application (classification system followed by classification symbols) IPC 6 COB6 COB6	
References cited in the application (classification system followed by classification symbols) IPC 6 COB6 COB6	
References cited in the application (classification system followed by classification symbols) IPC 6 COB6 COB6	
References cited in the application (classification system followed by classification symbols) IPC 6 COB6 COB6	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category	Relevance to the invention
I	US, A. 5 189 117 (HEPNER, JR.) 23 February 1993 see column 2, line 36 - column 42, line 60; claims 1-5
A	DIE MAKROMOLEKULARE CHEMIE, vol. 50, October 1991, BASEL, CH pages 229 - 239 MORHANN ET AL "THERMOTROPIC POLYURETHANES" FROM HEMATIC DIISOCYANATES
A	EP, A. 0 256 470 (BAYER) 24 February 1988 see page 2, line 58 - page 9, line 15; claims 1-4
Further publications are listed in the abstract of the C.	
Further family members are listed in the abstract.	
Date of the international search report: 18 November 1994	
Date of the international search report: 15.12.94	
Name and address of the ISA: P.O. Box 110, 1100 Amsterdam, The Netherlands	
Authorized officer: Bourgonje, A	

国際調査報告

Inv. and Application No.
PCT/EP 94/02979

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category	Relevance to the invention
A	US, A. 4 377 646 (BLUNT) 22 March 1983 see column 5, line 63 - column 6, line 40; claims 1, 6
A	EP, A. 0 252 359 (BAYER) 13 January 1988 cited in the application
A	MACROMOLECULES, vol. 24, no. 5, March 1991, WASHINGTON, US pages 1096 - 1101 MORHANN ET AL "POLYMERS FROM MULTIFUNCTIONAL ISOCYANATES. SYNTHESIS OF LIQUID-CRYSTALLINE POLYURETHANES FROM METHYL-SUBSTITUTED DIISOCYANATO-SUBSTITUTED BENZOATES" cited in the application
A	MACROMOLEKULARE CHEMIE, vol. 190, 1989 pages 1867 - 1879 MORHANN ET AL "SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND POLYMERIZATION OF NEW EPOXY COMPOUNDS CONTAINING AZOETHINE LINKAGES" cited in the application

Learn 57,000+ terms online. Search, review, and test.

Revised PCT, 2004/2008 (2004) 21 April 1999

Source: U.S. Bureau of Economic Analysis, *Survey of Current Business*, 1972.

Copyright © 2004 John Wiley & Sons, Inc.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.